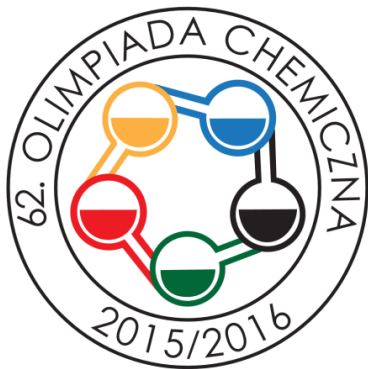




ETAP I

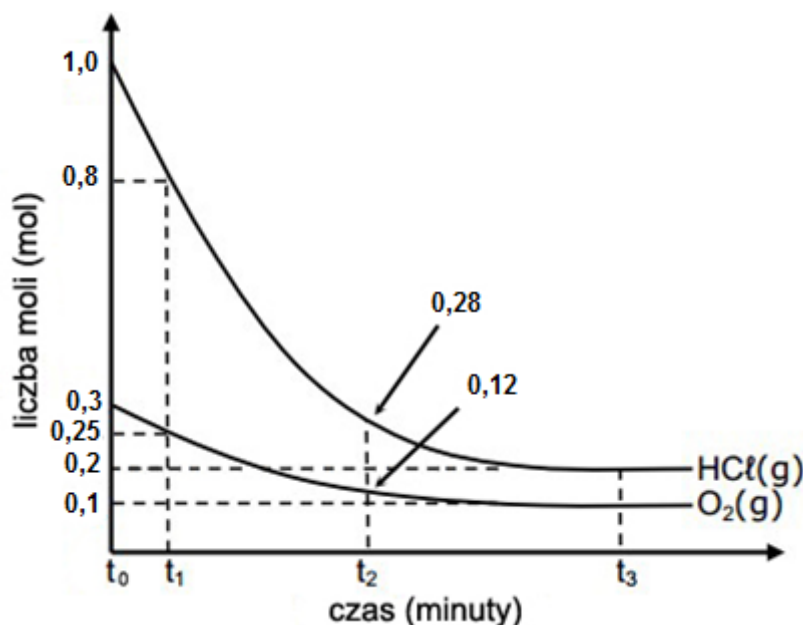
28.11.2015

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Reakcja utleniania chlorowodoru tlenem

Dla reakcji chlorowodoru z tlenem, zachodzącej w fazie gazowej w zamkniętym zbiorniku o pojemności 5 dm^3 , uzyskano poniższy wykres zależności liczby moli substratów od czasu:



Polecenia:

- (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji zachodzącej w tym zbiorniku.
- (2 pkt.) Zapisz wzór na bezwymiarową, stężeniową stałą równowagi K_c dla tej reakcji.
- (4 pkt.) Oblicz równowagowe stężenia reagentów, korzystając z danych dla odpowiedniego czasu, podanych na wykresie oraz wyznacz wartość stałej równowagi K_c .
- (4 pkt.) Na podstawie wykresu wyznacz stężenia reagentów i oblicz wartość ilorazu reakcji Q_c w punkcie t_1 . (Q_c to iloraz analogiczny to stałej równowagi K_c , ale uwzględniający dowolne, chwilowe stężenia, niekoniecznie równowagowe).
- (2 pkt.) Odpowiedz na pytanie, czy dla punktu t_2 szybkość reakcji (w stronę od substratów do produktów) będzie wyższa, niższa czy taka sama jak dla punktu t_1 . Odpowiedź uzasadnij.

Odpowiedz na pytanie: jak następujące zmiany wpłyną na równowagowe stężenia $\text{Cl}_{2(g)}$?
Odpowiedzi uzasadnij:

- f.* (2 pkt.) Zwiększenie stężenia pary wodnej w zbiorniku.
- g.* (2 pkt.) Dodanie katalizatora do zbiornika.
- h.* (2 pkt.) Zwiększenie pojemności zbiornika bez zmiany mas reagentów.

ZADANIE 2

Reakcje dysproporcjonacji redoks

Przez naczynie zawierające gorący roztwór KOH o stężeniu 40%_{wag.} przepuszczano gazowy chlor, a roztwór intensywnie mieszano. Po zakończeniu procesu stwierdzono, że masa naczynia wzrosła. Otrzymany roztwór zatężono, ochłodzono do temperatury około 10 °C i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy przemyto wodą z etanolem i osuszono. Otrzymana próbka (**M1**) zawierała dwie, bezwodne sole: **A** oraz **B**. Zawartość chloru w związku **B** wynosiła około 29%.

Próbkę mieszaniny **M1** umieszczono w tyglu platynowym i ogrzewano przez długi czas w temperaturze 380 °C. Po ochłodzeniu próbkę zważono i stwierdzono, że jej masa nie uległa zmianie. W składzie mieszaniny poreakcyjnej (**M2**) zidentyfikowano dwa związki: **A** oraz **C**. Próbkę mieszaniny **M2** o masie 5,00 g przeniesiono do zlewki i dodano około 70 cm³ wody destylowanej. Pomimo intensywnego mieszania część próbki nie uległa rozpuszczeniu. Pozostały osad oddzielono, a roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Pobrano pipetą miarową 25 cm³ roztworu i przeniesiono do zlewki. Roztwór rozcieńczono wodą, po czym dodano około 40 cm³ 0,1 mol/dm³ AgNO₃. Towarzyszyło temu wydzielenie białego, serowatego osadu. Roztwór ogrzano prawie do wrzenia i odczekano na opadnięcie skoagulowanego osadu. Następnie ochłodzony roztwór przesączono, a osad przemyto rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego(V) oraz wodą. Po wysuszeniu osad zważono. Jego masa wyniosła 0,512 g.

Polecenia:

- a.* (2 pkt.) Podaj wzory soli **A** oraz **B**. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- b.* (3 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze KOH nasycanym gazowym chlorem, prowadzącej do otrzymania mieszaniny **M1**.
- c.* (4 pkt.) Napisz równanie reakcji zachodzącej podczas ogrzewania mieszaniny **M1** w temperaturze 380 °C. Odpowiedź krótko uzasadnij.
- d.* (4 pkt.) Zaproponuj budowę przestrzenną anionów w solach **B** oraz **C**. Odpowiedź przedstaw w formie rysunku oraz krótkiego opisu.

- e. (1 pkt.) Związek **B** jest stosowany do produkcji materiałów wybuchowych, natomiast związek **C** w mieszaninach pirotechnicznych. Jakie właściwości chemiczne tych związków są wykorzystywane w tych zastosowaniach?
- f. (6 pkt.) Oblicz skład mieszaniny **M1** oraz **M2** wyrażając go w %_{wag.}

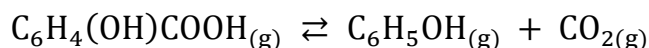
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

K – 39,10 g/mol, O – 16,00 g/mol, Cl – 35,45 g/mol, Ag – 107,87 g/mol, H – 1,008 g/mol

ZADANIE 3

Wyznaczanie stałej równowagi reakcji poprzez „zamrożenie stanu równowagi”

Do naczynia kwarcowego o pojemności $V = 100 \text{ cm}^3$, wprowadzono odważkę kwasu salicylowego (2-hydroksybenzoesowego) o masie 400 mg po czym usunięto powietrze tak, aby w układzie panowała próżnia. Zawartość ogrzano i termostatowano w temperaturze $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ do momentu ustalenia się równowagi reakcji:



Następnie po szybkim ochłodzeniu układu zebrano otrzymany ditlenek węgla (pozostałe reagenty uległy zestaleniu). Jego objętość w temperaturze $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 1013 hPa wynosiła $58,4 \text{ cm}^3$.

Uwaga: Gazy należy potraktować jako doskonałe.

Polecenia:

- a. (3 pkt.) Napisz wzór określający bezwymiarową stałą równowagi (K) dla zachodzącej reakcji, wyrażony poprzez odpowiednie ciśnienia cząstkowe.
- b. (5 pkt.) Oblicz łączną liczbę moli gazu (n) w reaktorze w stanie równowagi.
- c. (3 pkt.) Oblicz równowagowe ciśnienie (p) panujące w naczyniu.
- d. (3 pkt.) Oblicz równowagowe wartości ułamków molowych (x_i) wszystkich reagentów.
- e. (3 pkt.) Oblicz wartość bezwymiarowej stałej równowagi reakcji (K) w temperaturze $250 \text{ }^\circ\text{C}$.
- f. (3 pkt.) Oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej w tej temperaturze.

Dla uproszczenia zapisu, przyjmij oznaczenia: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}_{(\text{g})}$ – „1”, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})}$ – „2”, $\text{CO}_{2(\text{g})}$ – „3”.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

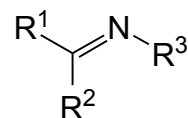
C – 12,01 g/mol, O – 16,00 g/mol, H – 1,01 g/mol

ZADANIE 4

Analiza dwóch związków organicznych

Dwa związki organiczne, chiralny **X** i achiralny **Y** o tym samym składzie pierwiastkowym (C – 79,97%, H – 6,71%, N – 6,22%) i masie molowej wynoszącej 225 g/mol poddano analizie chemicznej.

W wyniku ogrzewania związku **X** z 10% wodnym roztworem kwasu solnego powstają dwa produkty **A** i **B**, natomiast ta sama reakcja z udziałem **Y** prowadzi do produktów **C** i **D**. O związkach **B** i **D** wiadomo, że zawierają azot oraz tworzą sole z HCl. Ponadto **B** jest chiralny oraz reaguje z aldehydem benzoowym z utworzeniem iminy **B1** (rysunek) co odróżnia go od



D. W wyniku analizy związków **A**, **B**, **C** i **D** metodami spektroskopowymi stwierdzono, że wszystkie są pochodnymi benzenu, w tym aż trzy (**A**, **B** i **D**) zawierają grupę fenyłową (monopochodne benzenu). Masy molowe związków **A** i

wzór ogólny
iminy

C wynoszą odpowiednio 122 g/mol i 136 g/mol, a ich wodne roztwory mają odczyn lekko kwaśny. Ogrzewanie związku **C** z wodnym roztworem KMnO₄ prowadzi do związku **C1**, który w warunkach odwadniających daje związek **C2** o masie molowej 148 g/mol. Związek **A** w tych warunkach nie ulega utlenieniu roztworem KMnO₄.

Polecenia:

- a.* (1 pkt.) Ustal wzór sumaryczny związków **X** i **Y**.
- b.* (4 pkt.) Ustal wzory sumaryczne związków **A**, **B**, **C** i **D**.
- c.* (2,5 pkt.) Narysuj wszystkie możliwe izomery o wzorze sumarycznym odpowiadającym **B** będące monopodstawionymi pochodnymi benzenu.
- d.* (9 pkt.) Ustal wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D** oraz **B1**, **C1** i **C2**.
- e.* (3 pkt.) Ustal wzory strukturalne związków **X** i **Y**.
- f.* (0,5 pkt.) Narysuj strukturę związku **B** o konfiguracji *R*.

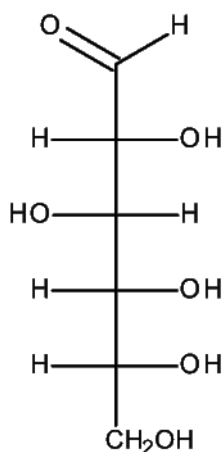
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

C – 12 g/mol, H – 1 g/mol, O – 16 g/mol, N – 14 g/mol

ZADANIE 5

Naturalne źródło energii

Na rysunku przedstawiono wzór D-glukozy w projekcji Fischera. Glukoza należy do monosacharydów z grupy aldoheksoz. Odgrywa ona niezwykle ważną rolę biologiczną, jest podstawowym związkiem energetycznym dla większości organizmów. D-glukoza występuje w roztworach głównie w postaci dwóch form cyklicznych: glukopiranozowej oraz glukofuranozowej. 100 mg D-glukozy poddano reakcji utleniania przy użyciu rozcieńczonego roztworu kwasu azotowego(V), w wyniku czego powstał czynny optycznie związek **A**, który otrzymano z wydajnością 80%. Otrzymany związek **A** zobojętniono roztworem NaOH o stężeniu 0,100 mol/dm³ zużywając 8,88 ml i uzyskując ilościowo związek **B**. Inne aldoheksozy ulegają podobnej reakcji z kwasem azotowym(V), jednak w niektórych przypadkach prowadzi to do produktów nieczynnych optycznie. Gdy tę samą ilość D-glukozy potraktowano słabszym czynnikiem utleniającym, jakim jest wodny roztwór bromu w środowisku lekko kwaśnym, powstał związek **C** z wydajnością 70%. Taki sam produkt uzyskuje się w wyniku przeprowadzenia próby Tollensa. Na zobojętnienie otrzymanego związku **C** zużyto 3,89 ml tego samego roztworu NaOH. D-glukoza może również ulegać redukcji wodorem z użyciem katalizatora palladowego, co prowadzi do glucitolu (zwanego potocznie sorbitolem), który również jest związkiem naturalnym oraz ma szereg zastosowań przemysłowych.



Polecenia:

- a. (2 pkt.)* Zaznacz na wzorze Fischera D-glukozy grupy funkcyjne zaangażowane w tworzenie formy cyklicznej a) furanozowej b) piranozowej.
- b. (2 pkt.)* Narysuj wzór strukturalny D-glukozy w projekcji Hawortha formy glukopiranozowej i glukofuranozowej.
- c. (2 pkt.)* Jakie elementy strukturalne sprawiają, że dany monocukier może być nazwany aldoheksozą? W postaci ilu stereoizomerów mogą występować aldoheksozy (weź pod uwagę formę łańcuchową)?
- d. (1 pkt.)* Narysuj wzór Fischera L-glukozy, która jest enancjomerem D-glukozy.

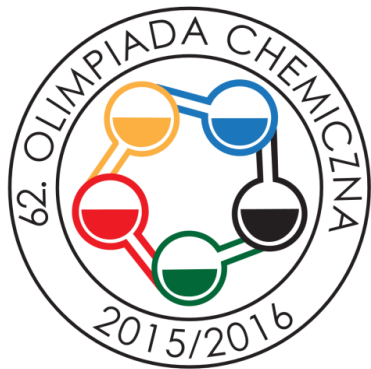
- e.* (1 pkt.) Narysuj wzór Fischera izomeru D-glukozy należący do szeregu L-cukrów różniący się konfiguracją tylko przy jednym centrum stereogenicznym.
- f.* (2 pkt.) Oblicz z iloma molami NaOH reaguje 1 mol związku **A**, a z iloma 1 mol związku **C**?
- g.* (3 pkt.) Narysuj wzory Fischera produktów utleniania D-glukozy: związku **A** i **C** oraz produktu reakcji związku **A** z NaOH, związek **B**.
- h.* (2 pkt.) Narysuj wzór Fischera jednej z aldoheksoz, której utlenianie prowadzi do produktu nieaktywnego optycznie. Dlaczego pomimo obecności asymetrycznych atomów w tej cząsteczce jest on nieaktywny optycznie?
- i.* (1 pkt.) Narysuj wzór Fischera L-aldoheksozy, która po utlenianiu kwasem azotowym(V) daje taki sam produkt jak D-glukoza.
- j.* (3 pkt.) Próba Tollensa ma istotne znaczenie w analizie jakościowej cukrów. Co można potwierdzić w tej reakcji i jaki jest wizualny efekt przebiegu tej reakcji? Czy ketoheksozy ulegają tej reakcji. Odpowiedź krótko uzasadnij.
- k.* (1 pkt.) Narysuj wzór Fischera sorbitolu (glucitol).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

C – 12 g/mol, H – 1 g/mol, O – 16 g/mol

PUNKTACJA: wszystkie zadania po 20 pkt., łącznie 100 pkt.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut

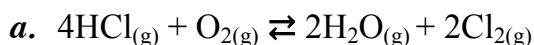


ETAP I

28.11.2015

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



b. Wzór:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}/c^0]^2 \cdot [\text{Cl}_2/c^0]^2}{[\text{HCl}/c^0]^4 \cdot [\text{O}_2/c^0]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2 \cdot c^0}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}$$

Ze względu na to, że $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$, w dalszych obliczeniach można używać wartości liczbowych stężeń reagentów (w mol/dm^3)

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}$$

c. Wartość K_c wyznaczamy dla punktu t_3 na wykresie, odpowiadającego osiągnięciu stanu równowagi. Dla tego punktu równowagowe stężenia wynoszą, odpowiednio: $[\text{O}_2] = 0,1 \text{ mola/5dm}^3 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HCl}] = 0,2 \text{ mola/5dm}^3 = 0,04 \text{ mol/dm}^3$. W czasie od $t=0$ do t_3 przereagowało $0,2 \text{ mola O}_2$, tak więc dla punktu t_3 $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4 \text{ mola/5dm}^3 = 0,08 \text{ mol/dm}^3$. W czasie od $t=0$ do t_3 przereagowało także $0,8 \text{ mola HCl}$, tak więc dla t_3 : $[\text{Cl}_2] = 0,4 \text{ mola/5dm}^3 = 0,08 \text{ mol/dm}^3$.

Ostatecznie dla punktu t_3 otrzymujemy:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{[0,08]^2 \cdot [0,08]^2}{[0,04]^4 \cdot [0,02]} = 800$$

d. W punkcie t_1 , stężenia wynoszą:

$$[\text{O}_2] \text{ (z wykresu)} = 0,25/5 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{HCl}] \text{ (z wykresu)} = 0,8/5 = 0,16 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_2\text{O}] \text{ (z reakcji)} = 0,1/5 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2] \text{ (z reakcji)} = 0,1/5 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$$

$$Q_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{[0,02]^2 \cdot [0,02]^2}{[0,16]^4 \cdot [0,05]} = 0,005$$

- e. Szybkość reakcji w punkcie t_2 będzie mniejsza niż dla punktu t_1 . Nachylenie zależności stężenia/ilości substratów od czasu (jego wartość bezwzględna), będące miarą szybkości reakcji, jest mniejsze dla t_2 niż dla t_1 .
- f. Przykładowe rozumowanie: przy założeniu, że stężenie pary wodnej ulegnie zwiększeniu np. dwukrotnie:

$$Q_c = \frac{(2 \cdot [\text{H}_2\text{O}])^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]} = 4 \cdot K_c$$

Ponieważ $Q_c > K_c$, reakcja przebiegnie do substratów, czyli równowaga przesunie się w lewo. Oznacza to, że stężenie Cl_2 zmaleje.

lub

Zgodnie z regułą przekory: jeżeli układ będący w stanie równowagi zostanie poddany działaniu czynnika zakłócającego, to zachodzą w nim zmiany, które minimalizują działanie tego czynnika. Zwiększenie stężenia pary wodnej spowoduje więc przesunięcie równowagi reakcji w lewo tak, by pozbyć się nadmiaru pary wodnej.

- g. Dodanie katalizatora do zbiornika. Katalizator wpływa na szybkość (reakcji), z jaką stan równowagi zostanie osiągnięty, ale nie wpływa na sam stan równowagi. Tak więc stężenie Cl_2 nie zmieni się.
- h. Przykładowe rozumowanie: przy założeniu, że pojemność zbiornika zostanie zwiększona np. dwukrotnie (dwukrotne zmniejszenie stężenia wszystkich reagentów):

$$Q_c = \frac{(\frac{1}{2} \cdot [\text{H}_2\text{O}])^2 \cdot (\frac{1}{2} \cdot [\text{Cl}_2])^2}{(\frac{1}{2} \cdot [\text{HCl}])^4 \cdot \frac{1}{2} \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(\frac{1}{2})^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{(\frac{1}{2})^5 \cdot [\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]} = 2 \cdot K_c$$

Ponieważ $Q_c > K_c$, reakcja przebiegnie do substratów, czyli równowaga przesunie się w lewo. Oznacza to, że stężenie Cl_2 zmaleje.

lub

Zgodnie z regułą przekory: jeżeli układ będący w stanie równowagi zostanie poddany działaniu czynnika zakłócającego, to zachodzą w nim zmiany, które minimalizują działanie tego czynnika. Zwiększenie objętości zbiornika oznacza zmniejszenie stężenia wszystkich reagentów i mniejsza wartość ciśnienia, co powoduje przesunięcie stanu równowagi reakcji w lewą stronę, ponieważ liczba moli substratów w równaniu reakcji jest większa od liczby moli produktów.

Punktacja:

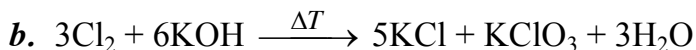
a. Za podanie równania reakcji. (UWAGA: za podanie równania reakcji ze strzałką w jedną stronę – 1 pkt)	2 pkt.
b. Za podanie wzoru (dowolnej formy).	2 pkt.
c. Za obliczenie stężeń czterech reagentów w punkcie t_3 . Za obliczenie K_c .	4×0,5 pkt.=2 pkt. 2 pkt.
d. Za obliczenie stężeń czterech reagentów w punkcie t_1 . Za obliczenie Q_c w punkcie t_1 .	4×0,5 pkt.=2 pkt. 2 pkt.
e. Za poprawną odpowiedź. Za dobre uzasadnienie.	1 pkt. 1 pkt.
f. Za poprawną odpowiedź. Za dobre uzasadnienie.	1 pkt. 1 pkt.
g. Za poprawną odpowiedź. Za dobre uzasadnienie.	1 pkt. 1 pkt.
h. Za poprawną odpowiedź. Za dobre uzasadnienie.	1 pkt. 1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

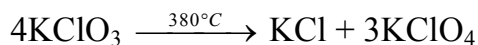
- a.** Chlor w reakcji z roztworem KOH ulega dysproporcjonacji *redoks* do chlorku KCl (związek **A**) oraz chloranu KClO_x (związek **B**).

Ponieważ $\frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{K}} + M_{\text{Cl}} + xM_{\text{O}}} \cdot 100\% = 29\%$, czyli $x = 2,98 \approx 3$.

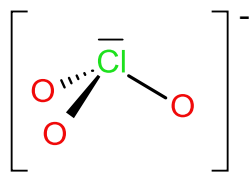
Związkiem **B** jest chloran(V) potasu.



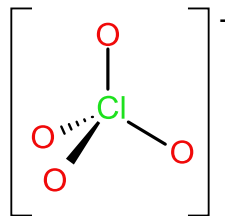
- c.** KClO_3 ogrzewany powyżej temperatury topnienia (356°C) ulega rozkładowi bez wydzielienia produktów gazowych, czyli reakcji dysproporcjonacji *red-ox* prowadzącej do powstania chlorku potasu (związek **A**) oraz chloran(VII) potasu (związek **C**). KClO_4 jest jedną z nielicznych trudno rozpuszczalnych soli potasu, a jedyną spośród soli z anionem zawierającym chlor. Reakcja rozkładu zachodzi zgodnie z równaniem:



- d.** Anion ClO_3^- (występujący w soli **B**) ma budowę trójkątną przestrzenną (*inna poprawna nazwa: piramida trygonalna*), wywodzącą się z czworościanu foremnego (hybrydyzacja sp^3), w którego w jednym z naroży występuje wolna para elektronowa. Natomiast anion ClO_4^- (występujący w soli **C**) ma budowę czworościenną (hybrydyzacja sp^3) (*inna poprawna nazwa: tetraedr*).



anion ClO_2^-



anion ClO_3^-

- e. Chlora(V) oraz chlora(VII) **mają silne właściwości utleniające**, co jest wykorzystywane przy ich zastosowaniu, jako składniki materiałów wybuchowych i pirotechnicznych.
- f. W roztworze uzyskanym po rozpuszczeniu mieszaniny **M2** w wodzie oznaczono zawartość chlorków metodą wagową w postaci AgCl . Zawartość chlorku potasu w 25 cm^3 roztworu pobranego do oznaczenia wynosi:

$$n_{\text{KCl}} = n_{\text{AgCl}} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{0,512 \text{ g}}{143,32 \text{ g/mol}} = 3,57 \text{ mmol}, \quad \text{a w całym roztworze otrzymanym po}$$

rozpuszczeniu $5,00 \text{ g}$ mieszaniny **M2**: $4 \cdot 3,57 \text{ mmol} = 14,28 \text{ mmol}$.

$$m_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} \cdot M_{\text{KCl}} = 14,28 \text{ mmol} \cdot 74,55 \text{ g/mol} = 1,07 \text{ g}$$

Skład mieszaniny **M2** jest następujący:

$$x_{\% \text{ wag.}}(\text{KCl}) = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{M2}}} \cdot 100\% = \frac{1,07 \text{ g}}{5,00 \text{ g}} \cdot 100\% = 21,4\%, \quad x_{\% \text{ wag.}}(\text{KClO}_4) = 78,6\%.$$

Chlora(VII) zawarty w mieszaninie **M2** pochodzi z rozkładu chlora(V). W $5,00 \text{ g}$ mieszaniny

$$\textbf{M2} \text{ występuje } n_{\text{KClO}_4} = \frac{m_{\text{M2}} - m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KClO}_4}} = \frac{5,00 - 1,07 \text{ g}}{138,55 \text{ g/mol}} = 0,0284 \text{ mola}$$

Na podstawie stechiometrii reakcji rozkładu chlora(V) obliczamy ilość powstającego w wyniku tej reakcji chlorku potasu:

$$m_{\text{KCl}} = \frac{1}{3} \cdot n_{\text{KClO}_4} \cdot M_{\text{KCl}} = \frac{1}{3} \cdot 0,0284 \text{ mol} \cdot 74,55 \text{ g/mol} = 0,71 \text{ g}, \quad \text{zatem w mieszaninie } \textbf{M1} \text{ ilość chlorku}$$

potasu wynosiła: $1,07 \text{ g} - 0,71 \text{ g} = 0,36 \text{ g}$.

W wyniku ogrzewania mieszaniny **M1**, podczas którego zachodzi rozkład chlora(V), masa mieszaniny nie ulega zmianie ($m_{\text{M2}} = m_{\text{M1}}$), zatem skład mieszaniny **M1** jest następujący:

$$x_{\% \text{ wag.}}(\text{KCl}) = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{M1}}} \cdot 100\% = \frac{0,36 \text{ g}}{5,00 \text{ g}} \cdot 100\% = 7,2\%, \quad x_{\% \text{ wag.}}(\text{KClO}_3) = 92,8\%.$$

Punktacja:

a. Za podanie wzorów soli A oraz B . Za uzasadnienie odpowiedzi.	2×0,5 pkt. = 1 pkt. 1 pkt.
b. Za napisanie równanie reakcji zachodzącej w roztworze KOH nasycanym gazowym chlorem, prowadzącej do otrzymania mieszaniny M1 .	3 pkt.

c. Za napisanie zbilansowanego równanie reakcji zachodzącej podczas ogrzewania mieszaniny M1 w temperaturze 380 °C. Za uzasadnienie odpowiedzi	3 pkt. 1 pkt.
d. Za podanie budowy przestrzennej anionów w solach B oraz C .	2×2 pkt. = 4 pkt.
e. Za podanie właściwości chemicznych związków B oraz C , które decydują o możliwości zastosowania ich w materiałach wybuchowych oraz pirotechnicznych.	1 pkt.
f. Za obliczenie składu mieszaniny M1 Za obliczenie składu mieszaniny M2	4 pkt. 2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Oznaczmy: $C_6H_4(OH)COOH_{(g)}$ – „1”, $C_6H_5OH_{(g)}$ – „2”, $CO_{2(g)}$ – „3”

$$K = \left(\frac{p_1}{p^0}\right)^{-1} \left(\frac{p_2}{p^0}\right) \left(\frac{p_3}{p^0}\right) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right) \left(\frac{p_3}{p^0}\right)$$

b. Początkowa, znana ilość substratu (n_1^0) i liczba moli reagentów w stanie równowagi (n_i^r) mogą zostać powiązane poprzez niewiadomą „y” (patrz tabela poniżej).

wzór	n_i^0	n_i^r	x_i^r
$C_6H_4(OH)COOH$	n_1^0	$n_1^0 - y$	$(n_1^0 - y)/(n_1^0 + y)$
C_6H_5OH	0	y	$y/(n_1^0 + y)$
CO_2	0	y	$y/(n_1^0 + y)$

Z sumowania wyrażeń w trzeciej kolumnie wynika, że łączna liczba moli reagentów w stanie równowagi wynosi $n_1^0 + y$

$$n_1^0 = m_1/M_1 = 400 \cdot 10^{-3}/138,12 = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

$$n_{3(CO_2)} = pV_{CO_2}/RT = 101300 \cdot 58,4 \cdot 10^{-6}/(8,314 \cdot 293) = 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

Z tabeli wynika, że $n_3 = y$

$$\text{Łącznie } n_1^0 + y = 2,90 \cdot 10^{-3} + 2,43 \cdot 10^{-3} = 5,33 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

c. Ciśnienie liczymy z równania stanu gazu doskonałego

$$p = (n_1^0 + y)RT/V = 5,33 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 523/100 \cdot 10^{-6} = 2318 \text{ hPa}$$

d. Ułamki molowe w stanie równowagi (x_i^r) mogą być przedstawione za pomocą wyrażeń podanych w tabeli

$$x(C_6H_4(OH)COOH) = (n_1^0 - y)/(n_1^0 + y) = (2,90 \cdot 10^{-3} - 2,43 \cdot 10^{-3})/5,33 \cdot 10^{-3} = 0,088$$

$$x(C_6H_5OH) = x(CO_2) = y/(n_1^0 + y) = 2,43 \cdot 10^{-3}/5,33 \cdot 10^{-3} = 0,456$$

$$\mathbf{e.} \quad K = \frac{p_2 p_3}{p_1 p^0} = \frac{x_2 x_3 p}{x_1 p^0} \quad K = 0,088^{-1} \cdot 0,456^2 \cdot 231800/10^5 = 5,48$$

$$\mathbf{f.} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln(K) = -8,314 \cdot 523 \cdot \ln 5,48 = -7,40 \text{ kJ/mol}$$

Punktacja:

a. Za poprawny zapis wyrażenia na K .	3 pkt.
b. Za obliczenie łącznej liczby moli gazu w reaktorze w stanie równowagi.	5 pkt.
c. Za obliczenie ciśnienia równowagowego.	3 pkt.
d. Za obliczenie równowagowych ułamków molowych.	3×1 pkt. = 3 pkt.
e. Za obliczenie wartości K .	3 pkt.
f. Za obliczenie wartości ΔG° .	3 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a. Wzór sumaryczny **X** oraz **Y**: $C_{15}H_{15}NO$

C: $225 \text{ g/mol} \times 0,7997 / 12 \text{ g/mol} \approx 15$

H: $225 \text{ g/mol} \times 0,0671 / 1 \text{ g/mol} \approx 15$

N: $225 \text{ g/mol} \times 0,0622 / 14 \text{ g/mol} \approx 1$

Pozostało $225 - 180 - 15 - 14 = 16$ co odpowiada jednemu atomowi tlenu

b.

A: $C_7H_6O_2$

$M_A = 122 \text{ g/mol}$; zawiera grupę fenylową (C_6H_5 , $M = 77 \text{ g/mol}$); kwaśny odczyn wskazuje na kwas karboksylowy (CO_2H , $M = 45 \text{ g/mol}$); $77 + 45 = 122 \text{ g/mol}$;

B: $C_8H_{11}N$

Zawiera 1 atom azotu oraz 8 atomów węgla ($15 (\text{X}) - 7 (\text{A})$); tworzy sól z HCl więc jest to najprawdopodobniej amina; zawiera grupę fenylową;

Jeżeli **B** powstaje z **X** w wyniku hydrolizy wiązania amidowego to jego masa molowa wynosi $(225 (\text{X}) + 18 (H_2O) - 122 (\text{A})) = 121 \text{ g/mol}$.

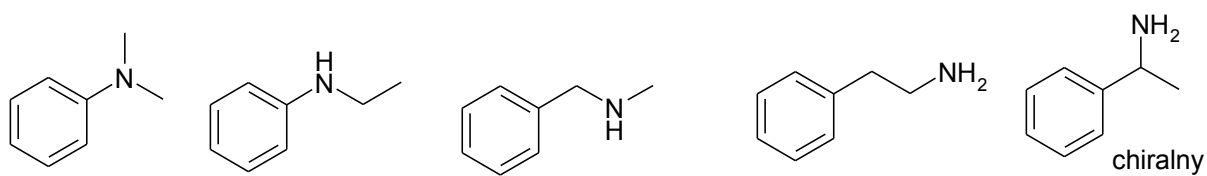
C: $C_8H_8O_2$

$M_C = 136 \text{ g/mol}$; pochodna benzenu, która zawiera co najmniej dwa podstawniki; kwaśny odczyn sugeruje kwas karboksylowy; nie zawiera azotu; $136 - 72 (6C \text{ z fragmentu benzenowego}) - 45 (-CO_2H) = 19 \text{ g/mol}$, co odpowiada jednemu atomowi węgla oraz siedmiu atomom wodoru.

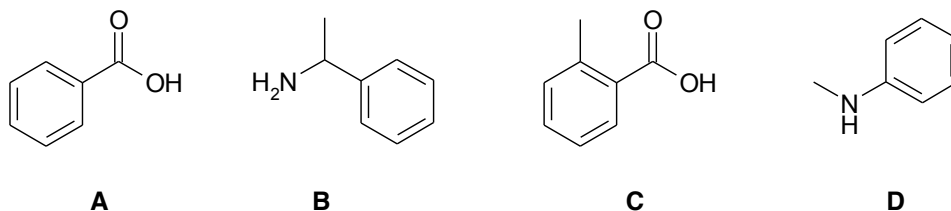
D: C_7H_9N

zawiera atom azotu, 7 atomów węgla ($15 (\text{Y}) - 8 (\text{C})$) oraz grupę fenylową; tworzy sól z HCl więc jest to najprawdopodobniej amina; jeżeli **D** powstaje w wyniku hydrolizy wiązania amidowego to jego masa molowa wynosi $(225 (\text{Y}) + 18 (H_2O) - 136 (\text{C})) = 107 \text{ g/mol}$.

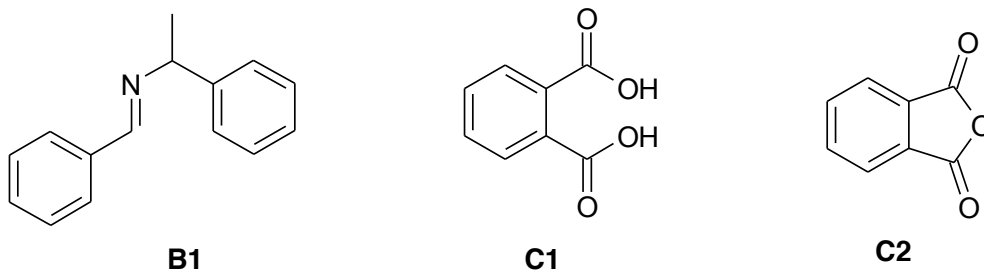
c. monopochodne benzeny o wzorze $C_8H_{11}N$



d.

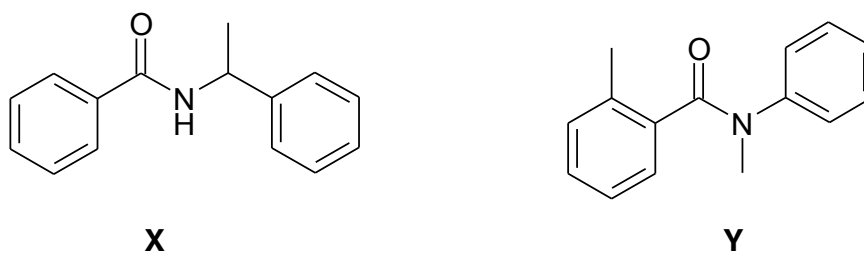


1,0 pkt. za podanie izomeru
meta lub para

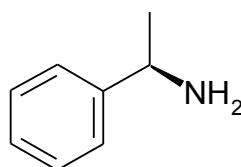


0,5 pkt za podanie izomerów
meta lub para odpowiednich
kwasów dikarboksylowych

e.



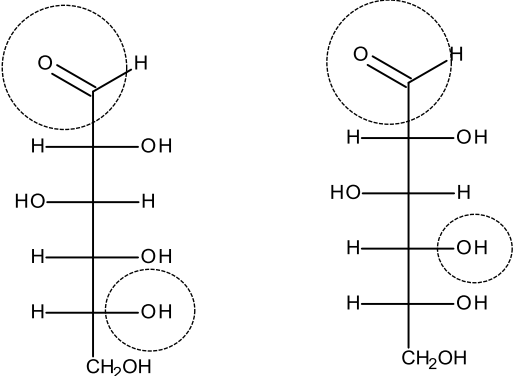
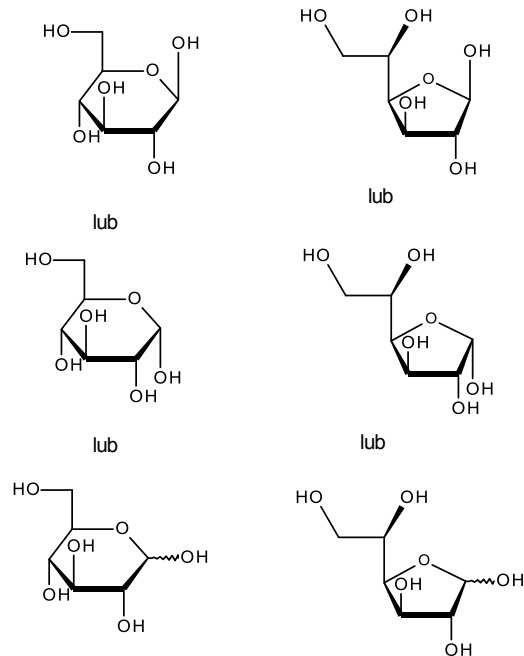
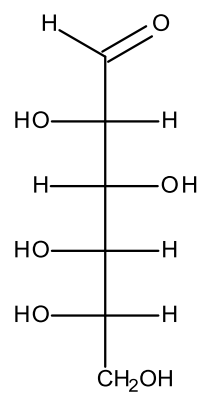
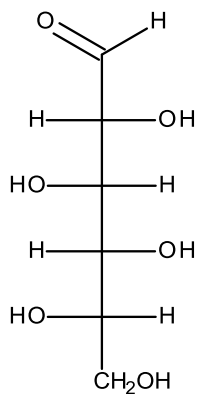
f.

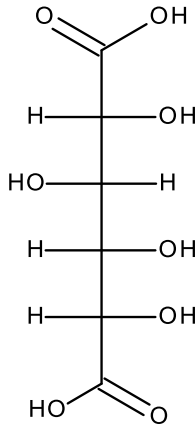
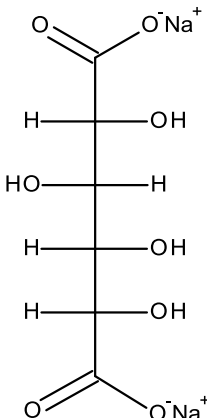
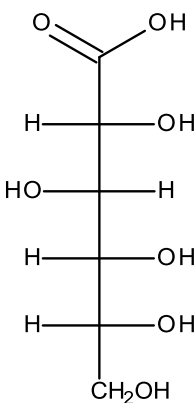
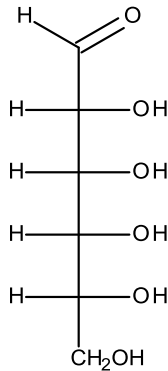
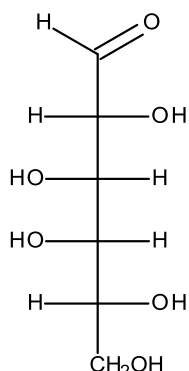
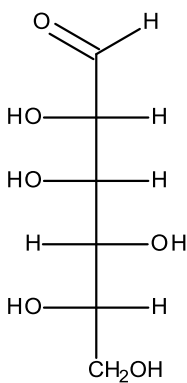
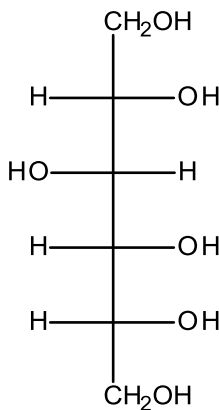


Punktacja:

a. Za podanie wzoru sumarycznego związków X i Y .	1 pkt.
b. Za podanie wzorów sumarycznych związków A , B , C i D .	4×1 pkt. = 4 pkt.
c. Za narysowanie izomerów o wzorze sumarycznym odpowiadającym B będących monopodstawionymi pochodnymi benzenu.	5×0,5 pkt. = 2,5 pkt.
d. Za podanie wzorów strukturalnych związków A , B , C i D oraz B1 , C1 i C2 .	4×1,5 pkt. = 6 pkt. 3×1 pkt. = 3 pkt.
e. Za podanie wzorów strukturalnych związków X i Y .	2×1,5pkt = 3 pkt.
f. Za narysowanie struktury związku B o konfiguracji <i>R</i> .	0,5 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. glukopiranoza: glukofuranoza 	b. glukopiranoza: glukofuranoza: 	
c. Szkielet 6-ciowęglowy, grupa aldehydowa (formylowa) oraz 5 grup hydroksylowych. Liczba izomerów: $2^4=16$, gdzie 4 to liczba asymetrycznych atomów w cząsteczce	d. L-glukoza 	e. 

g. związek A		związek B	związek C
			
f. Jeden mol związku A reaguje z 2 molami NaOH, natomiast jeden mol związku C reaguje z 1 molem NaOH. Odpowiednie obliczenia: $n = m/M_{\text{gluk}} = 0,1\text{g}/180\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 5,56\cdot 10^{-4}\text{ mol}$ $n_A = W\cdot n = 4,44\cdot 10^{-4}\text{ mol}$ $n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}}\cdot V_{\text{NaOH}} = 8,88\cdot 10^{-4}\text{ mol}$ $n_{\text{NaOH}}/n_A = 2$ Dla związku C: $n_C = W\cdot n = 3,89\cdot 10^{-4}\text{ mol}$ $n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}}\cdot V_{\text{NaOH}} = 3,89\cdot 10^{-4}\text{ mol}$ $n_{\text{NaOH}}/n_C = 1$		h. Aldoheksozy dające po utlenieniu związki nieczynne optycznie  lub  lub enancjomery Produkty utleniania nie są czynne optycznie ponieważ posiadają płaszczyznę symetrii, czyli są formami <i>mezo</i>.	
i. 	j. Jest to próba lustra srebrowego, która służy identyfikacji cukrów redukujących, czyli zawierających grupę aldehydową. Ketoheksozy również dają pozytywny wynik w tej próbie, ponieważ w zasadowym środowisku tej reakcji ulegają przekształceniu do formy aldehydowej (związkiem pośrednim jest forma endiolowa).		k. Sorbitol 

Punktacja:

<i>a.</i> Za zaznaczenie na wzorach Fischera D-glukozy grup funkcyjnych zaangażowanych w tworzenie form cyklicznych: furanozowej i piranozowej.	2×1 pkt.=2 pkt.
<i>b.</i> Za narysowanie wzorów strukturalnych formy glukopiranozowej i glukofuranozowej D-glukozy w projekcji Hawortha.	2×1 pkt.=2 pkt.
<i>c.</i> Za wymienienie elementów strukturalnych charakterystycznych dla aldoheksoz. Za podanie liczby stereoizomerów dla formy łańcuchowej aldoheksozy.	1 pkt. 1 pkt.
<i>d.</i> Za narysowanie wzoru Fischera L-glukozy.	1 pkt.
<i>e.</i> Za narysowanie wzoru izomeru D-glukozy należącego do szeregu L-cukrów różniącego się konfiguracją tylko przy jednym centrum stereogenicznym.	1 pkt.
<i>f.</i> Za obliczenie liczby moli NaOH reagujących z 1 molem związku A, oraz z 1 molem związku C.	2×1 pkt.=2 pkt.
<i>g.</i> Za narysowanie wzorów Fischera związków A, B i C.	3×1 pkt.=3 pkt.
<i>h.</i> Za narysowanie wzoru Fischera aldoheksozy, której utlenianie prowadzi do nieaktywnego optycznie związku. Za wyjaśnienie dlaczego produkty utleniania są nieaktywne optycznie pomimo występowania asymetrycznych atomów.	1 pkt. 1 pkt.
<i>i.</i> Za narysowanie wzoru Fischera aldoheksozy, która daje taki sam produkt utleniania kwasem azotowym jak D-glukoza.	1 pkt.
<i>j.</i> Za opisanie użyteczności próby Tollensa w analizie cukrów. Za opisanie wizualnego efektu towarzyszącemu pozytywnemu wynikowi tej próby. Za prawidłową odpowiedź i krótkie uzasadnienie, czy ketoheksozy ulegają reakcji Tollensa.	1 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
<i>k.</i> Za narysowanie wzoru Fischera sorbitolu.	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.